

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

刊行物(1)

(B)20300540158



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-80925

(43)公開日 平成11年(1999)3月26日

(51)Int.Cl.
 C 23 C 8/36
 C 04 B 41/87
 H 01 L 21/205
 21/3085

識別記号

F I
 C 23 C 8/36
 C 04 B 41/87
 H 01 L 21/205
 21/302

Z

B

審査請求 未請求 請求項の数16 FD (全11頁)

(21)出願番号 特願平9-325171
 (22)出願日 平成9年(1997)11月12日
 (31)優先権主張番号 特願平9-203955
 (32)優先日 平9(1997)7月15日
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000004054
 日本碍子株式会社
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 (72)発明者 木村 玄
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
 本碍子株式会社内
 (73)発明者 新木 潤
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
 本碍子株式会社内
 (74)代理人 弁理士 木村 肇秀 (外3名)
 最終頁に続く

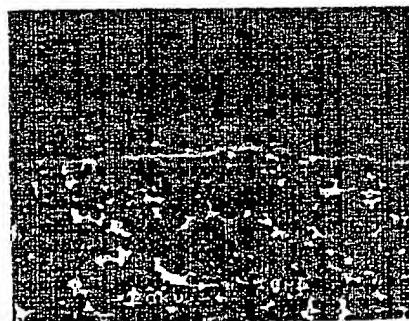
(54)【発明の名称】 耐熱性部材、ウエハーフレームおよび耐熱性部材の製造方法

(57)【要約】

【課題】 特に500℃以上の高温領域において、ヘロゲン系腐食性ガスのプラズマに対してを暴露したときにも、腐食を防止し、パーティクルの発生を防止できるような耐熱性部材を提供する。

【解決手段】 ヘロゲン系腐食性ガスのプラズマに対する耐熱性部材であって、本体と、この本体の表面に形成されている耐熱層とを備えており、耐熱層が、希土類元素およびアルカリ土類元素からなる群より選ばれた一種以上の元素のフッ化物を含有していることを特徴とする。好ましくは、耐熱層がフッ化物からなる膜であり、また本体が塗化アルミニウムセラミックスからなる。

図1化粧等式



(2)

特開平11-80925

【特許請求の範囲】

【請求項1】ハロゲン系腐食性ガスのプラズマに対する耐蝕性部材であって、本体と、この本体の表面に形成されている耐蝕層とを備えており、前記耐蝕層が、希土類元素およびアルカリ土類元素からなる群より選ばれた一種以上の元素のフッ化物を含有していることを特徴とする、耐蝕性部材。

【請求項2】前記耐蝕層が前記フッ化物からなる膜であることを特徴とする、請求項1記載の耐蝕性部材。

【請求項3】前記フッ化物がフッ化マグネシウムであることを特徴とする、請求項1または2記載の耐蝕性部材。

【請求項4】前記本体が、金属性アルミニウム、金属珪素、耐熱性合金、塗化珪素質セラミックス、炭化珪素質セラミックス、アルミナ、炭化ホウ素および炭化珪素からなる群より選ばれた材質からなることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一つの請求項に記載の耐蝕性部材。

【請求項5】前記本体が塗化アルミニウム質セラミックスからなることを特徴とする、請求項1または2記載の耐蝕性部材。

【請求項6】前記耐蝕層において、アルミニウム、希土類元素およびアルカリ土類元素の元素数の総和に対する希土類元素およびアルカリ土類元素の元素数の総和が20%以上、100%以下であることを特徴とする、請求項5記載の耐蝕性部材。

【請求項7】希土類元素およびアルカリ土類元素からなる群より選ばれた一種以上の前記元素が、0.9オングストローム以上のイオン半径を有する元素であることを特徴とする、請求項1～6のいずれか一つの請求項に記載の耐蝕性部材。

【請求項8】前記耐蝕層の厚さが0.2μm以上、10μm以下であることを特徴とする、請求項1または2記載の耐蝕性部材。

【請求項9】前記耐蝕層が、希土類元素およびアルカリ土類元素からなる群より選ばれた一種以上の元素のフッ化物を含有している粒状物によって形成されていることを特徴とする、請求項5～8のいずれか一つの請求項に記載の耐蝕性部材。

【請求項10】請求項1記載の耐蝕性部材を製造する方法であって、前記本体と、この本体の表面に形成されている表面層とを備えている基材を準備し、前記表面層が、希土類元素およびアルカリ土類元素からなる群より選ばれた一種以上の元素の化合物からなり、この基材をフッ素含有ガスのプラズマ中に500℃～1000℃で保持することによって前記耐蝕層を生成させることを特徴とする、耐蝕性部材の製造方法。

【請求項11】前記表面層が、Y:O_{1-x}-Al₂O₃の二元系酸化物およびY:Al₂O₃からなる群より選ばれた一種以上の酸化物からなることを特徴とする、請求

項10記載の耐蝕性部材の製造方法。

【請求項12】請求項2記載の耐蝕性部材を製造する方法であって、前記フッ化物からなる膜を前記本体上に生成させることを特徴とする、耐蝕性部材の製造方法。

【請求項13】請求項5記載の耐蝕性部材を製造する方法であって、塗化アルミニウム100重量部と、希土類元素およびアルカリ土類元素からなる群より選ばれた一種以上の元素を100ppm以上、60重量部以下とを含有する粉末を焼成することによって、緻密質の塗化アルミニウム質セラミックス製の焼結体を作製し、次いでこの焼結体をフッ素含有雰囲気のプラズマ中に500℃～1000℃で保持することによって前記耐蝕層を生成させることを特徴とする、耐蝕性部材の製造方法。

【請求項14】請求項5記載の耐蝕性部材を製造する方法であって、塗化アルミニウム質粒子と、前記塗化アルミニウム質粒子の粒界に存在する粒界相とを備えている塗化アルミニウム質セラミックスであって、前記粒界相中に、希土類元素およびアルカリ土類元素からなる群より選ばれた一種以上の元素が含有されている塗化アルミニウム質セラミックスからなる本体を準備し、次いでこの本体をフッ素含有雰囲気のプラズマ中に500℃～1000℃で保持することによって前記耐蝕層を生成させることを特徴とする、耐蝕性部材の製造方法。

【請求項15】ハロゲン系腐食性ガスのプラズマに暴露されるウエーハー設置部材であって、本体と、この本体の表面に形成されている耐蝕層とを備えており、前記耐蝕層が、希土類元素およびアルカリ土類元素からなる群より選ばれた一種以上の元素のフッ化物を含有していることを特徴とする、ウエーハー設置部材。

【請求項16】前記本体が、60W/cm²以上の熱伝導率を有する塗化アルミニウム質セラミックスからなることを特徴とする、請求項15記載のウエーハー設置部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、ハロゲン系腐食性ガスのプラズマに対する耐蝕性部材、これを用いたウエーハー設置部材、および耐蝕性部材の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】Jpn L 5のメモリー容量の拡大に伴ない、微細加工化がますます進行するに従って、ケミカルな反応を必要とするアセスが拡大してきている。特に、スーパークリーン状態を必要とする半導体製造用装置ではデポジション用ガス、ニッキング用ガス、クリーニング用ガスとして、珪素系ガス、弗素系ガス等のハロゲン系腐食性ガスが使用されている。

【0003】これらの腐食性ガスに接触させた状態で加熱するための加熱装置として、例えば、熱CVD装置等の半導体製造装置においては、デポジション後にC1F

(3)

特開平11-80925

、 NF_3 、 CF_4 、 HF 、 HC_1 等のハロゲン系腐蝕性ガスからなる半導体グリーニングガスを用いている。また、デポジション装置においても、 WF_6 、 SiH_4 、 Cl_2 等のハロゲン系腐蝕性ガスを成膜用ガスとして使用している。

【0004】本出願人は、特願平3-150932号明細書(1991年5月28日出願)、特願平4-58727号明細書(1992年2月13日出願)において、表面にフッ化アルミニウム層を有する窒化アルミニウム焼結体が、上記のハロゲン系腐蝕性ガスのプラズマに対して高い耐蝕性を備えていることを開示した。即ち、例えば Cl_2 、ガスに対して1時間窒化アルミニウム焼結体を曝露しても、その表面状態は変化が見られない。

【0005】また、本出願人は、窒化アルミニウム焼結体の表面に、CVD法等の気相法によってフッ化アルミニウム膜を形成することを開示した(特開平5-251365号公報)。また、特開平7-273053号公報においては、半導体ウエハ用静電チャックの表面の腐食を防止するために、静電チャックの表面を、予めフッ化で置換する表面処理を施し、静電チャックの表面に AlF_3 を生成させておくことが開示されている。

【0006】【発明が解決しようとする課題】しかし、本発明者が更に検討を進めたところ、高温領域、特に500°C以上の高温領域において、 ClF_3 等のハロゲン系腐蝕性ガスに対して窒化アルミニウム質セラミックス製を曝露すると、暴露条件によってはセラミックスの腐食が進行し、パーティクルが発生していくことがわかった。

【0007】本発明の課題は、低温から高温まで広い温度範囲にわたって、特に500°C以上の高温領域において、ハロゲン系腐蝕性ガスのプラズマに対して暴瘴したときにも、腐食を防止し、パーティクルの発生を防止できるような耐蝕性部材を提供することである。

【0008】【課題を解決するための手段】本発明は、ハロゲン系腐蝕性ガスのプラズマに対する耐蝕性部材であって、本体と、この本体の表面に形成されている耐蝕層とを備えており、前記耐蝕層が、希土類元素およびアルカリ土類元素からなる群より選ばれた一種以上の元素のフッ化物を含有していることを特徴とする、耐蝕性部材に係るものである。

【0009】また、本発明は、ハロゲン系腐蝕性ガスのプラズマに暴瘴されるウエハ一般置部材であって、本体と、この本体の表面に形成されている耐蝕層とを備えており、耐蝕層が、希土類元素およびアルカリ土類元素からなる群より選ばれた一種以上の元素のフッ化物を含有していることを特徴とする、ウエハ一般置部材に係るものである。

【0010】なお、一般に耐蝕性セラミックスとは、

酸、アルカリ溶液に対するイオン反応性を示しているが、本発明では、イオン反応性ではなく、ドライガス中のハロゲンガス酸化還元反応に対する反応性に着目している。

【0011】本発明者は、特に高温領域でハロゲン系腐蝕性ガスのプラズマに曝露した場合に、フッ化アルミニウム等の不動態化膜が破けられている窒化アルミニウム質セラミックスについて腐食が進行した理由を検討した。この結果、腐食が進行している耐蝕性部材においては、セラミックスの表面のアルミニウムフッ化物からなる不動態化膜がほぼ消失しており、その下にある窒化アルミニウム質粒子が侵食されており、また、窒化アルミニウム質粒子の間に存在している粒界相も腐食を受けていた。

【0012】こうした腐食の理由は明確ではないが、 AlF_3 の蒸気圧は比較的に高く、フッ素の蒸気圧が0.001 torrになる温度は約695°Cであるので、高温領域では AlF_3 の蒸発のプロセスが進行し、 AlF_3 からなる不動態化膜が消失した部分の周辺から窒化アルミニウム質粒子の侵食が開始するものと考えられた。

【0013】例えば、蒸気圧が0.001 torrに達する温度は、 MgF_2 が1065°Cであり、 CaF_2 が1195°Cであり、 ScF_3 が1233°Cであり、 BaF_2 が1065°Cであり、 ScF_3 が975°Cであり、 PrF_3 が1100°Cであり、 EuF_3 が1134°Cであり、 AlF_3 が695°Cである。

【0014】本発明者は、上記の課題を解決するため研究を進めたが、意外にも、特定の接着助材を含有する窒化アルミニウム質セラミックスを激しい腐食性条件下で腐食させたときに、ある時点で腐食の進行が停止し、セラミックスの表面に極めて耐蝕性の優れた新規な不動態化膜が生成していることを発見した。この膜は、驚くべきことに、500°C以上のハロゲン系腐蝕性ガスのプラズマに対しても極めて高い耐蝕性を有しているものであった。

【0015】従って本発明による耐蝕性部材の製造方法は、窒化アルミニウム100重量部と、希土類元素およびアルカリ土類元素からなる群より選ばれた一種以上の元素を1.00重量以上、60重量部以下とを含有する粉末を焼成することによって、緻密質の窒化アルミニウム質セラミックス製の焼結体を作製し、次いでこの焼結体をフッ素含有雰囲気のプラズマ中に500°C~1000°Cで保持することによって前記耐蝕層を生成させることを特徴とする。

【0016】また、本発明による耐蝕性部材の製造方法は、窒化アルミニウム質粒子と、窒化アルミニウム質粒子の粒界に存在する粒界相とを備えている窒化アルミニウム質セラミックスであって、粒界相中に、希土類元素およびアルカリ土類元素からなる群より選ばれた一種以上の元素が含有されている窒化アルミニウム質セラミッ

クスからなる本体を準備し、次いでこの本体をフッ素含有系混気のプラズマ中に500℃～1000℃で保持することによって耐熱層を生成させることを特徴とする。

【0017】塗化アルミニウムを焼結させる際には、焼結プロセスを促進させ、また焼結体の熱伝導率や機械的強度を高くするため、イットリア等の焼結助剤を添加できる。こうした焼結助剤は、焼結の終了後には、塗化アルミニウム粒子の粒界間に多く存在する。従来の知識では、焼結助剤を含有する塗化アルミニウム質セラミックスをヘリゲン系腐食性ガスのプラズマに対して暴露すると、フッ素ラジカル等が粒界間に沿って拡散し、粒界の体積が変化し、塗化アルミニウム粒子が脱落し、腐食が早期に進行するものと考えられていた。

【0018】ところが、驚くべきことに、こうした塗化アルミニウム質セラミックスを特定の激しい高温条件で高出力のヘリゲン系腐食性ガスのプラズマに対して暴露すると、前記のような不動態化が生成することを発見した。

【0019】この不動態化膜は、顕著な成分として希土類元素、またはアルカリ土類元素のフッ化物を含有していた。これらの成分は、フッ化アルミニウムと同様の高い耐熱性を有している上、フッ化アルミニウムに比べて一層高温でも蒸発しにくいことが、本発明の耐熱性部材のヘリゲン系腐食性ガスのプラズマに対する苦しい耐熱性に貢献しているものと考えられる。

【0020】本発明者は更に研究を進め、耐熱性部材の本体として塗化アルミニウム質セラミックス製の本体以外の材質からなる本体を使用し、この本体の表面に気相法等によって、希土類元素およびアルカリ土類元素からなる群より選ばれた一種以上の元素のフッ化物からなる耐熱層を形成した場合にも、密めて低温領域でヘリゲン系腐食性ガスに対する高い耐熱性を長期間にわたって得られることを見いだした。

【0021】この実施形態においては、特に、耐熱層が、フッ化物からなる膜であることが好ましく、これによって広い範囲にわたってほど均質な保護を提供できる。

【0022】一層詳細に説明すると、電気陰性度が高いフッ素の化合物層を形成することによって、フッ素系ガス、および電気陰性度がフッ素よりも低い塩素系ガス、臭素系ガスに対する安定性が確保できる。しかも、蒸気圧が低い希土類あるいはアルカリ金属のフッ化物したことによって、高温での安定性も確保できる。

【0023】フッ化物としては、前述のもののが好ましく、フッ化マグネシウムであることが特に好ましい。

【0024】また、本体は、金属アルミニウム、金属珪素、耐熱性合金、塗化珪素質セラミックス、炭化珪素質セラミックス、アルミナ、炭化ホウ素および酸化珪素からなる群より選ばれた材質からなることが特に好ましい。

【0025】また、本発明者は更に検討を進めた結果、本体の表面に、希土類元素およびアルカリ土類元素からなる群より選ばれた一種以上の元素の化合物からなる表面層を形成し、この表面層を、フッ素含有ガスのプラズマ中に500℃～1000℃で保持することによって、前記フッ化物からなる耐熱層を生成させ得ることを見いだした。これによって、一層確実かつ容易に、前記フッ化物からなる耐熱層を生成させ得る。

【0026】この表面層の材質は特に限定されないが、希土類元素とアルミニウムとの単独酸化物、または2種類以上の金属の酸化物とすることが好ましい。更に好ましくは、表面層が、Y: O_{1-x} - A_{1-x} O₂ の二元系酸化物およびY: A_{1-x} O₂ からなる群より選ばれた一種以上の酸化物からなる。

【0027】以下、本発明を更に具体的に説明する。本発明の耐熱性部材が対象とするヘリゲン系腐食性ガスのプラズマとしては、ClF₃ ガス、NF₃ ガス、CF₄ ガス、WF₆ の他、Cl₂、BCl₃ 等に対して安定であることを見いだした。

【0028】本発明の耐熱性部材を、ウェハー設置部材、特に半導体ウェハーを設置するためのサセプターとして使用すると、クリーニングガス、ニッティングガスに対して安定な構造部品を提供できるうえに、半導体不良の原因となるパーティクルやコンタミネーションの発生を長期間に亘って防止できる。これにより、特にDRAM等の高集積度半導体の製造にも初めて良好に対応できるようになった。

【0029】本発明を、赤外線ランプ加熱によって発熱するサセプター、半導体加熱用セラミックスヒーター、セラミックスヒーターの発熱面に設置されるサセプター、静電チャック用電極および抵抗熱体が埋設されているサセプター、静電チャック用電極および抵抗熱体が埋設されているサセプター、高周波プラズマ発生用電極および抵抗熱体が埋設されているサセプターに対しても適用すると、半導体の成膜用、クリーニング用を問わず、極めて有益である。これらは、500℃以上の高温でヘリゲン系腐食性ガスに対して曝露されることもあるので、有用な材料が望まれているからである。

【0030】また、本発明の耐熱性部材は、ダミーウェハー、シャドーリング、高周波プラズマを発生させるためのデューブ、高周波透過窓、赤外線透過窓、半導体ウェハーを支持するためのリフトピン、シャワー板等の各半導体製造用装置の基体として、使用することができる。

【0031】サセプター中に埋設される金属部材は、通常は塗化アルミニウム粉末と同時に焼成するので、高融点金属で形成することが好ましい。こうした高融点金属としては、タンタル、タンクスチル、モリブデン、白金、レニウム、ヘリウム及びこれらの合金を例示でき

る。半導体汚染防止の観点から、更に、タンタル、タンゲステン、モリブデン、白金及びこれらの合金が好ましい。

【0032】また、ハロゲン系腐蝕性ガスからなるクリーニングガス、ニッティングガスは、半導体製造業以外の化学工業において用いられているが、この分野における耐蝕性部材に対しても本発明は有効である。

【0033】前記希土類元素としては、Y、Yb、Ce、Pr、Euが特に好ましく、前記アルカリ土類元素としては、Mg、Ca、Sr、Baが好ましい。

【0034】また、これらの中でもイオン半径が0.9オングストローム以上のものが特に好ましい。このイオン半径は、R. D. ShannonおよびC. T. Prestwich, "Acta Cryst." B 23, 925頁(1969年)の方法による6配位の場合のイオン半径である。これには、La³⁺、Ce³⁺、Pr³⁺、Nd³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺、Eu²⁺、Gd³⁺、Tb³⁺、Dy³⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、R_z²⁺がある。

【0035】本発明の前述の各製造方法を実施するに際して、窒化アルミニウム原料粉末としては、直接窒化法による粉末を使用でき、還元窒化法による粉末も使用できる。

【0036】また、希土類元素および/またはアルカリ土類元素は、窒化アルミニウムの原料粉末に対して、種々の形態で添加することができる。例えば、窒化アルミニウム原料粉末中に、希土類元素および/またはアルカリ土類元素の単体、またはその化合物の粉末を添加することができる。焼結所在の添加量が6.0重量部を超えると、得られる窒化アルミニウム質セラミックスの熱伝導率が6.0W/m·K未満に下がり、実用的でなくなる傾向がある。

【0037】希土類元素またはアルカリ土類元素の化合物としては、一般には、希土類元素の酸化物が最も入手し易い。希土類元素またはアルカリ土類元素の硝酸塩、硫酸塩、アルコキシド、フッ化物等の化合物を、これらの化合物が可溶性である適当な溶剤に溶解させて溶液を得、この溶液を窒化アルミニウム原料粉末に対して添加することができる。これによって、希土類元素が焼結体の各部分に均一に分散され易い。

【0038】混合工程においては、溶剤中に窒化アルミニウム原料粉末を分散させ、この中に希土類元素および/またはアルカリ土類元素の化合物を、酸化物粉末や溶液の形で添加することができる。混合を行う際には、単純な搅拌によつても可能であるが、前記原料粉末中の凝聚物を解離する必要がある場合には、ポットミル、トロシメル、アトリクションミル等の混合粉碎機を使用できる。添加物として、粉碎用の溶媒に対して可溶性のものを使用した場合には、混合粉碎工程を行う時間は、粉末の解離に必要な最小限の短時間で良い。また、ポリビニ

ルアルコール等のバインダー成分を添加することができる。

【0039】この粉碎用溶剤を乾燥する工程は、スプレードライ法が好ましい。また、真空乾燥法を実施した後に、乾燥粉末をフリイに通してその粒度を調整することが好ましい。

【0040】粉末を成形する工程においては、円盤形状の成形体を製造する場合には、金型プレス法を使用できる。成形圧力は、100kgf/cm²以上とすることが好ましいが、保型が可能であれば、特に限定はされない。粉末の状態でホットプレスダイス中に充填することも可能である。成形体中にペインダーを添加した場合には、焼成に先立って、酸化雰囲気中で200°C~800°Cの温度で脱脂を行うことができる。

【0041】次いで、成形体を、好ましくはホットプレス法、ホットアイソスタティックプレス法等によって焼成する。ホットプレス法またはホットアイソスタティックプレス法を採用した場合の圧力は、50kgf/cm²以上であることが好ましく、200kgf/cm²以上が更に好ましい。この上限に特に限定されないが、モールド等の製造具の損傷を防止するためには、実用上は1000kgf/cm²以下が好ましい。

【0042】また、焼成時の最高温度まで、50°C/時間以上、1500°C/時間以下の昇温速度で温度を上昇させることが好ましい。最高温度は、1700°C~2300°Cとすることが好ましい。最高温度が2300°Cを越えると、窒化アルミニウムの分解が始まる。最高温度が1700°C未満であると、粒子の効果的な成長が抑制される。

【0043】こうした焼結体等の窒化アルミニケム質セラミックス製の材質を、フッ素含有雰囲気のプラズマ中に500°C~1000°Cで保持する際には、むしろ激しい条件を採用することが好ましい。例えば、温度は600°C~900°Cが更に好ましく、プラズマ出力は、50W以上とすることが好ましい。このプロセスにおける耐蝕層の生成過程については更に後述する。

【0044】また、前記フッ化物からなる層を本体上に生成させる方法は、膜に欠陥やピンホールが生成しない限り、特に限定されない。しかし、本体の形状が複雑であったり、大型である場合にはイオンプレーティング法が好ましく、カバーブレートのような単純な形状のものや小型の製品の場合には、スパッタ法が好ましい。なお、これらの方法でコーティングを行う場合には、本体の表面をめぐらし逆スペッタを行なう等の方法によって、本体の表面をめぐらし清浄化しておくことが好ましい。また、化学的気相成長法、溶射法、粉末塗布+熱処理も採用できる。

【0045】また、耐蝕層の厚さについても、グラックや製膜等の欠陥がなければ、特に制限されないが、耐蝕層が厚すぎると、基材と耐蝕層との間の熱膨張率に差因

(6)

特開平11-80923

する熱応力によって、耐熱層に割れやクラック等が生じやすくなるため、10 μ m以下とすることが好ましく、4 μ m以下とすることが一層好ましい。

【0046】また、耐熱層にピンホールが生じないようにするためには、耐熱層の厚さを0.2 μ m以上とすることが好ましく、1 μ m以上とすることが一層好ましい。

【0047】

【実施例】以下、更に具体的な実験結果について述べる。

【実施例1】

(窒化アルミニウム質セラミックスの製造)まず、以下のようにして窒化アルミニウム質セラミックスを製造した。原料粉末としては、還元窒化炉によって得られた窒化アルミニウム粉末を使用した。イットリウムの硝酸塩をイソプロピルアルコールに溶解させて添加剤溶液を製造し、この添加剤溶液を窒化アルミニウム原料粉末に対して、ポットミルを使用して混合した。窒化アルミニウムを100重量部としたときのイットリウムの添加量を4重量部とした。イットリウムのイオン半径は0.89オングストロームであった。

【0048】この原料粉末を、200 kgf/cm²の圧力で一軸加圧成形することによって、直径200 mmの円盤状成形体を作製した。この円盤状成形体をホットプレス型中に収容し、密封した。昇温速度300°C/時間で温度を上昇させ、この際、室温～1000°Cの温度範囲で減圧を行い、1000°Cに到達した後、窒素ガスを2 atmで導入すると共に、圧力を2000 kgf/cm²に段階的に上昇させた。最高温度を1900°Cとし、最高温度で4時間保持した。300°C/時間の冷却速度で1000°Cまで冷却し、冷却し、窒化アルミニウム焼結体を得た。こうして得られた窒化アルミニウム質セラミックスの熱伝導率は8.0 W/m·Kであった。

【0049】(耐熱層の生成) NF: ダクンフローブラズマ中で、700°Cで、前記焼結体を2時間保持した。ただし、NF: ガスをICP(流量は100 sccm、13.56 Hz、1 kW)で励起し、ガス圧力を5 torrとした。得られた耐熱性部材について、表面を反応電子顕微鏡で観察した結果を、図1、図2に示す。ただし、図1は、耐熱層を表面側から見たときの写真であり、図2は、耐熱層およびその下地である窒化アルミニウム焼結体を切断し、切断面を研磨してから、斜め上方から撮影した写真である。

【0050】ここで、撮影部分の表面領域において、軽い原子が存在すると黒くなる傾向があり、重い原子が存在していると白くなる傾向があり、これらの原子の存在比率が写真中に濃淡として現れる。図1、図2からわかるように、この耐熱性部材は、表面領域を除くと、窒化アルミニウム粒子と、その間の粒界相とが明確に残留している。一方、表面には窒化アルミニウム粒子も粒界相

も残存しておらず、サブミクロンオーダーの極めて微細な球形の粒子がほぼ一様に表面に多数密に突出しており、表面層を形成している。この表面層には磨耗は見られない。

【0051】下地の窒化アルミニウム粒子は黒っぽい色をしており、比較的に軽い元素であるアルミニウムの存在を示している。一方、表面にある微細な粒子はやや灰色をしており、窒化アルミニウム粒子よりも重い元素が含有されていることがわかる。これと共に、特に図1からは、表面には白色の領域も見られるが、これはイットリウムが多量に存在している部分である。また、表面層を形成している微細な粒子の境界からは、下地の窒化アルミニウム粒子が見えている。また、表面耐熱層の厚さは約0.5 μ mであった。

【0052】この表面耐熱層の元素分布を、EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)によって測定した。この結果、主としてアルミニウム、イットリウム、窒素、フッ素、酸素が存在しており、アルミニウムの重量とイットリウムの重量の合計に対するイットリウムの重量の比率は30%であった。また、イットリウムはフッ化物として存在しているが、一部はガーネットとして残留している可能性もある。また、表面には、フッ化アルミニウムの膜は消失していた。

【0053】この理由は以下のようにも推測できる。即ち、NF: ガスプラズマへと暴露しているときにAlF₃の大部分が蒸発し、窒化アルミニウム粒子が激しく腐食された。このときに、同時に窒化アルミニウム粒子の粒界層も腐食を受け、粒界層中のイットリウムがフッ素化されたものと思われる。この際、イットリウムの量は窒化アルミニウム粒子に比べて少量であり、多量のフッ化イットリウムが凝集しにくかったために、サブミクロンオーダーの径を有する微細な粒子を窒化アルミニウムの表面に生成し、耐熱層を生成したものと思われる。

【0054】(腐食試験) 耐熱性部材を、ICPで励起した600°C、1 torrのNF: ガス中で10時間保持した。ただし、流量は100 sccmであり、13.56 Hz、1 kWの条件で励起した。耐熱性部材について、反応前の重量を測定した結果、耐熱性試験後には、2 mg/cm²の減少が見られた。

【0055】【実施例2】実施例1と同様にして窒化アルミニウム焼結体を製造した。ただし、焼結助材としてカルシアをカルシウムに換算して0.03重量部添加した。ここで、カルシウムイオンのイオン半径は1.00オングストロームであった。得られた窒化アルミニウム焼結体の熱伝導率は8.0 W/m·Kであった。

【0056】この焼結体を、CF: ダクンフローブラズマ中で、850°Cで3時間保持した。ただし、CF: ガスをICP(流量は100 sccm、13.56 Hz、1 kW)で励起し、ガス圧力を5 torrとした。得られた耐熱性部材について、表面を反応電子顕微鏡で観察

(7)

特開平11-80925

11

12

した結果は、実施例1とほぼ同様であった。また、耐蝕層の厚さは3 μ mであり、主としてアルミニウム、カルシウム、窒素、フッ素、酸素が存在しており、アルミニウムの重量とカルシウムの重量の合計に対するカルシウムの重量の比率は20%であった。また、カルシウムはフッ化物として存在しているが、一部はガーネットとして残留している可能性もある。また、表面には、フッ化アルミニウムの膜は消失していた。

【0057】この耐蝕性部材について、実施例1と同様にして耐蝕性試験を行った結果、耐蝕性試験後には、5 mg/cm^2 の減少が見られた。

【0058】【実施例3】実施例1と同様にして塗化アルミニウム焼結体を製造した。ただし、焼結助材として三酸化二ランタンをランタンに換算して8.5 重量部添加した。ここで、ランタンイオンのイオン半径は1.08 オングストロームであった。得られた塗化アルミニウム焼結体の熱伝導率は1.40W/m·Kであった。

【0059】この焼結体を、NF₃、ダウンフロー・プラズマ中で、650°Cで3時間保持した。ただし、NF₃ガスをICP（流量は100 sccm、13.56Hz、1kW）で励起し、ガス圧力を5 torrとした。得られた耐蝕性部材について、表面を反射電子顕微鏡で観察した結果は、実施例1とほぼ同様であった。また、耐蝕層の厚さは2 μ mであり、主としてアルミニウム、ランタン、窒素、フッ素、酸素が存在しており、アルミニウムの重量とランタンの重量の合計に対するランタンの重量の比率は60%であった。また、ランタンはフッ化物として存在しているが、一部はガーネットとして残留している可能性もある。また、表面には、フッ化アルミニウムの膜は消失していた。

【0060】この耐蝕性部材について、実施例1と同様にして耐蝕性試験を行った結果、耐蝕性試験後には、0.1mg/cm² の減少が見られた。

【0061】【実施例4】実施例1と同様にして塗化アルミニウム焼結体を製造した。ただし、焼結助材として炭酸ストロンチウムをストロンチウムに換算して0.89 重量部添加した。ここで、ストロンチウムイオンのイオン半径は1.16 オングストロームであった。得られた塗化アルミニウム焼結体の熱伝導率は1.50W/m·Kであった。

【0062】この焼結体を、NF₃、ダウンフロー・プラズマ中で、700°Cで2時間保持した。ただし、NF₃ガスをICP（流量は100 sccm、13.56Hz、1kW）で励起し、ガス圧力を5 torrとした。得られた耐蝕性部材について、表面を反射電子顕微鏡で観察した結果は、実施例1とほぼ同様であった。また、耐蝕層の厚さは6 μ mであり、主としてアルミニウム、ストロンチウム、窒素、フッ素、酸素が存在しており、アルミニウムの重量とストロンチウムの重量の合計に対するストロンチウムの重量の比率は50%であった。フッ化

アルミニウムの膜は消失していた。

【0063】この耐蝕性部材について、実施例1と同様にして耐蝕性試験を行った結果、耐蝕性試験後には、0.1mg/cm² の減少が見られた。

【0064】【実施例5】実施例1と同様にして塗化アルミニウム焼結体を製造した。ただし、焼結助材として、カルシアをカルシウムに換算して0.03 重量部添加し、かつイットリウムをイットリウムに換算して2.4 重量部添加した。得られた塗化アルミニウム焼結体の熱伝導率は1.70W/m·Kであった。

【0065】この焼結体を、NF₃、ダウンフロー・プラズマ中で、700°Cで2時間保持した。ただし、NF₃ガスをICP（流量は100 sccm、13.56Hz、1kW）で励起し、ガス圧力を5 torrとした。得られた耐蝕性部材について、表面を反射電子顕微鏡で観察した結果は、実施例1とほぼ同様であった。また、耐蝕層の厚さは5 μ mであり、主としてアルミニウム、カルシウム、イットリウム、窒素、フッ素、酸素が存在しており、アルミニウム、カルシウムおよびイットリウムの重量の合計に対するカルシウムおよびイットリウムの合計重量の比率は35%であった。フッ化アルミニウムの膜は消失していた。

【0066】この耐蝕性部材について、実施例1と同様にして耐蝕性試験を行った結果、耐蝕性試験後には、6 mg/cm^2 の減少が見られた。

【0067】【比較例1】実施例1と同様にして塗化アルミニウム焼結体を製造した。この焼結体を、C₁F₈ガス中で、600°Cで3時間保持した。ただし、C₁F₈ガスの圧力を5 torrとした。

【0068】得られた耐蝕性部材の反射電子顕微鏡による写真を図3、図4に示す。ただし、図3は、耐蝕層を表面側から見たときの写真であり、図4は、耐蝕層およびその下地である塗化アルミニウム焼結体を切断し、切断面を研磨してから、斜め上方から撮影した写真である。

【0069】ここで、耐蝕性部材の表面領域には、観察途中の塗化アルミニウム粒子が現れており、かつ粒界相も現れている。各粒子の内部に向かって腐食が進行していた。またフッ化アルミニウム層は見られなかった。

【0070】この耐蝕性部材について、実施例1と同様にして耐蝕性試験を行った結果、耐蝕性試験後には40 mg/cm^2 の減少が見られた。

【0071】【比較例2】実施例1と同様にして塗化アルミニウム焼結体を製造した。この焼結体について、実施例1と同様にして耐蝕性試験を行った結果、耐蝕性試験後には100 mg/cm^2 の減少が見られた。

【0072】【実施例6】幅20mm、横20mm、厚さ1mmの平版形状の本体を準備した。ただし、本体の材質は、金属アルミニウム（JIS A1050:93%アルミニウム）、アルミナ（緻密質の9.5%アルミ

(8)

特開平11-80925

14

ナ)、窒化アルミニウム(95%または99.9%)、石英ガラスまたは炭化珪素(常圧焼結によって得られた緻密質炭化珪素)とした。マグネットロンスペッタ法によって、厚さ1μmのフッ化マグネシウムからなる耐蝕層を生成させた。この際の条件は、スパッタ圧0.7-5Pa、200W、1~10時間、アルゴンの流量1.8sccmとした。

【0073】各耐蝕性部材を、ICPで励起した600°C、0.1torrのClF₃ガス中で5時間保持した。ClF₃の流量は7.5sccmであり、アルゴンの流量は5sccmである。各耐蝕性部材について、反応前後の重量を測定した結果、耐蝕性試験後の腐食減量はいずれも0.1mg/cm²未満であり、耐蝕層の剥離やクラックも見られなかった。

【0074】【実施例7】縦20mm、横20mm、厚さ1mmの平板形状の本体を準備した。ただし、本体の材質は、緻密質の窒化アルミニウム(9.6%)とした。マグネットロンスペッタ法によって、厚さ1μmのフッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化イットリウムまたはMgF₂／YF₃／AlNからなる各耐蝕層を生成させた。この際の条件は、スパッタ圧0.7-5Pa、200W、1~10時間、アルゴンの流量1.8sccmとした。

【0075】各耐蝕性部材を、ICPで励起した300°C、0.1torrのClF₃ガス中で5時間保持した。ClF₃の流量は7.5sccmであり、アルゴンの流量は5sccmである。各耐蝕性部材について、反応前後の重量を測定した結果、耐蝕性試験後の腐食減量はいずれも0.1mg/cm²未満であり、耐蝕層の剥離やクラックも見られなかった。

【0076】【実施例8】縦20mm、横20mm、厚さ1mmの平板形状の本体を準備した。ただし、本体の材質は、緻密質の窒化珪素(9.9%)とした。マグネットロンスペッタ法によって、厚さ0.2μm、1μmまたは4μmのフッ化マグネシウムからなる各耐蝕層を生成させた。この際の条件は、スパッタ圧0.7-5Pa、200W、1~10時間、アルゴンの流量1.8sccmとした。

【0077】各耐蝕性部材を、ICPで励起した600°C、0.1torrのClF₃ガス中で5時間保持した。ClF₃の流量は7.5sccmであり、アルゴンの流量は5sccmである。各耐蝕性部材について、反応前後の重量を測定した。この結果、耐蝕性試験後の腐食減量はいずれも0.1mg/cm²未満であり、耐蝕層の剥離やクラックも見られなかった。

【0078】【比較例3】実施例8において、緻密質の窒化珪素(9.9%)からなる本体に耐蝕層を設けることなく、実施例8と同様にして耐蝕性試験に供した。この結果、耐蝕性試験後の腐食減量は1.6mg/cm²であった。

【0079】【実施例9】緻密質の9.6%窒化アルミニウム製のヒーターに、イオンプレーティング法によって、厚さ1μmのフッ化マグネシウムからなる耐蝕層を生成させた。

【0080】このヒーターを、ICPで励起した、0.1torrのClF₃ガス中で熱サイクル試験に供した。ClF₃の流量を7.5sccmとし、アルゴンの流量は5sccmとした。200°Cと700°Cとの間で昇温と降温とを繰り返し、5サイクルの昇温-降温サイクルを実施した。各サイクルごとに、700°Cで1時間保持した。ヒーターの耐蝕性試験後の腐食減量は、0.1mg/cm²未満であり、耐蝕層の剥離やクラックも見られなかった。

【0081】図5は、プラズマへの暴露前における、耐蝕層の断面の研磨面を反射電子顕微鏡で観察した結果を示す電子顕微鏡写真であり、図6は、プラズマへの暴露後における、耐蝕層の断面の研磨面を反射電子顕微鏡で観察した結果を示す電子顕微鏡写真である。プラズマへの暴露後も耐蝕層に顕著な変化は見られず、また剥離やクラックなどの欠陥やその他の変質も見られないことがわかる。

【0082】【実施例10】緻密質の9.9.9%窒化アルミニウム製のカバーブレート(直径210mm、厚さ10mmの円板形状)に、マグネットロンスペッタ法によって、実施例6と同様の条件で、厚さ1μmのフッ化マグネシウムからなる耐蝕層を生成させた。

【0083】このカバーブレートを、ICPで励起し、0.1torrのClF₃ガス中で熱サイクル試験に供した。ClF₃の流量は7.5sccmであり、アルゴンの流量は5sccmとした。200°Cと715°Cとの間で昇温と降温とを繰り返し、5サイクルの昇温-降温サイクルを実施した。5回の熱サイクルを実施する際に、715°Cで合計7.8時間保持した。カバーブレートの耐蝕性試験後の腐食減量は、0.1mg/cm²未満であり、耐蝕層の剥離やクラックも見られなかった。

【0084】【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、低温領域から高温領域までの温度範囲にわたって、特に500°C以上の高温領域において、ハニカム系耐食性ガスのプラズマに対して耐蝕性部材を暴露したときにも、耐蝕性部材の表面の腐食を防止し、パーティクルの発生を防止できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の耐蝕性部材において、耐蝕性部材の表面の耐蝕層の反射電子像を示す図面代用写真である。

【図2】実施例1の耐蝕性部材において、耐蝕性部材の表面およびその下地の窒化アルミニウム粒子の反射電子像を示す図面代用写真である。

【図3】比較例1の耐蝕性部材において、耐蝕性部材の表面の窒化アルミニウム粒子の反射電子像を示す図面代

50

(9)

特開平11-80925

15

16

用写真である。

【図4】比較例1の耐蝕性部材において、耐蝕性部材の表面およびその下地の窒化アルミニウム粒子の反射電子像を示す図面代用写真である。

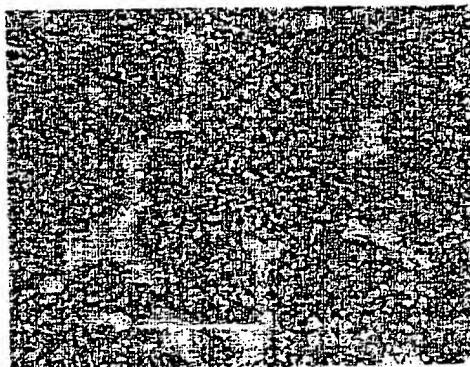
【図5】実施例9の耐蝕性部材において、プラズマに基

露する前の耐蝕層の断面における反射電子像を示す図面代用写真である。

【図6】実施例9の耐蝕性部材において、プラズマに基
露した後の耐蝕層の断面における反射電子像を示す図面代用写真である。

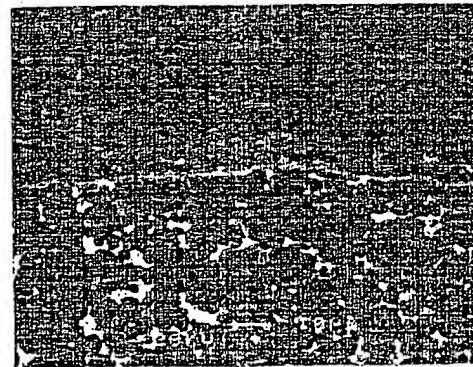
【図1】

断面代用写真



【図2】

図面代用写真

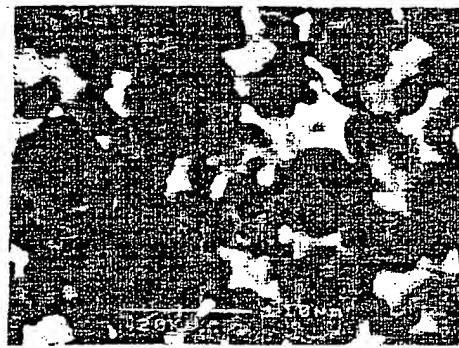


(10)

特開平11-80925

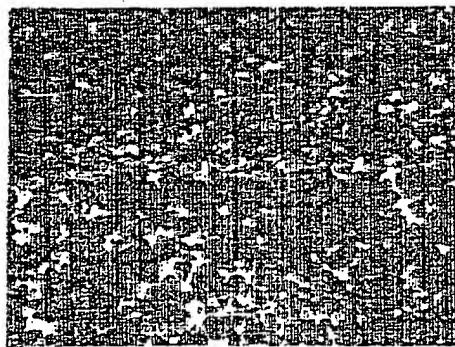
【図3】

表面状況写真



【図4】

表面状況写真

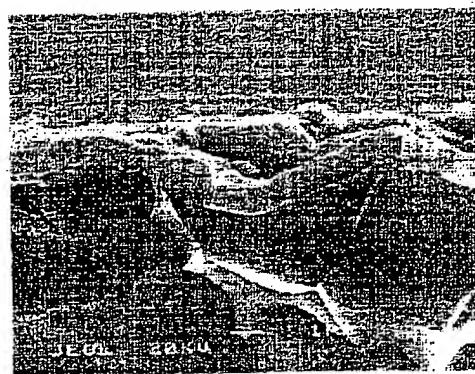


(11)

特開平11-30925

【図5】

前輪荷重等



【図6】

前輪荷重等



フロントページの続き

(72)発明者 勝田 祐司
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
本特許株式会社内